

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012899

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/00

C08K 3/34

C08L 69/00

(21)Application number : 2001-200593

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 02.07.2001

(72)Inventor : MITSUNAGA MASAKI
HIRONAKA KATSUHIKO

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition with good stiffness while improving thermal degradation of polyester-based resin by minutely dispersing layered silicate.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) 100 pts.wt. polyester-based resin (A component) having an ester bond and/or a carbonate bond in the repeating units, and (B) 0.1 to 50 pts.wt. of sheet silicate (B component) having 75 to 150 meq/100 g cation exchanging capacity in which organic onium ions are ion exchanged at a rate of 40 to 95% of the exchanging capacity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12899

(P2003-12899A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 67/00

4 J 0 0 2

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

C 0 8 L 69/00

C 0 8 L 69/00

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-200593 (P2001-200593)

(22) 出願日 平成13年7月2日 (2001.7.2)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 光永 正樹

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72) 発明者 弘中 克彦

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 10007/263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 層状珪酸塩を微分散させて良好な剛性を有しつつ、ポリエステル系樹脂の熱劣化を改良した樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エステル結合及び／または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂 (A成分) 100重量部あたり、(B) 75～150ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが該交換容量の40～95%の割合でイオン交換されてなる層状珪酸塩 (B成分) 0.1～50重量部からなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エステル結合及び／または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂(A成分) 100重量部あたり、(B) 75～150ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが該交換容量の40～95%の割合でイオン交換されてなる層状珪酸塩(B成分) 0.1～50重量部からなる樹脂組成物。

【請求項2】 上記B成分は、有機オニウムイオンが該交換容量の40～80%の割合でイオン交換されてなる層状珪酸塩である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 上記B成分は、100～150ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが該交換容量の40～80%の割合でイオン交換されてなる層状珪酸塩である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 上記B成分は、100～150ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが40～95ミリ当量／100gの割合でイオン交換されている層状珪酸塩である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 上記B成分は、100～150ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが40～80ミリ当量／100gの割合でイオン交換されている層状珪酸塩である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項6】 上記B成分における有機オニウムイオンの分子量が100～600である請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 上記B成分における有機オニウムイオンが有機ホスホニウムイオンである請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 上記A成分は、芳香族ポリカーボネートである請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 上記A成分は、芳香族ポリエステルである請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項10】 上記A成分は、ポリテトラメチレンテレフタレートである請求項9に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状珪酸塩を微分散させてなるポリエステル系樹脂組成物に関する。より詳しくは、該層状珪酸塩の有する陽イオン交換当量のうち、特定割合を有機オニウムイオンでイオン交換してなる層状珪酸塩とポリエステル系樹脂とからなる樹脂組成物であり、その熱安定性を大幅に向上させた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネートや芳香族ポリエ

ステルに代表されるエステル結合及び／または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂は、一般に優れた耐熱性、機械特性、耐衝撃性、寸法安定性を有しており、OA機器分野や自動車分野、電気・電子部品分野などといった用途に広く用いられているが、近年の軽薄短小といった技術動向により、更に高い剛性が求められている。従来、剛性を改良するためには、ガラス繊維などの繊維状補強材や無機充填剤を混合する方法が用いられてきたが、製品の比重が大きくなったり、また製品の表面外観が損なわれるという欠点を有していた。

【0003】これらの課題に対応できる技術として、無機充填剤として粘土鉱物、特に層状珪酸塩を用い、その層間イオンを各種の有機オニウムイオンにイオン交換させ樹脂中への分散を容易にすることにより、成形品の表面外観や比重を良好に保ったまま、機械特性を改良する試みが、特にポリアミド系樹脂やポリオレフィン系樹脂において多くなされており、それらにおいては実用例も見ることができる。

【0004】芳香族ポリカーボネート樹脂組成物においても、特開平03-215558号、特開平07-207134号、特開平07-228762号、特開平07-331092号、特開平09-143359号、および特開平10-60160号公報などが、また芳香族ポリエステル樹脂組成物についても、特開平07-166036号公報などが開示され、使用する有機オニウムイオンや混合方法を工夫することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物中における分散性を改良しようとする方法が提案されている。しかしながら、層状珪酸塩などを微分散させたポリエステル系樹脂は、ポリアミド系樹脂やポリオレフィン系樹脂とは異なり、加水分解を生じやすく、熱安定性に劣るという課題を有するため、実用性が十分とはいえないのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を鑑みた上で、層状珪酸塩を微分散させて良好な剛性を有しつつ、ポリエステル系樹脂の熱劣化を改良した樹脂組成物を提供することにある。

【0006】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリエステル系樹脂、および有機オニウムイオン化合物が特定の割合でイオン交換してなる層状珪酸塩からなる組成物が、層状珪酸塩の微分散を達成し、かつ熱劣化も改良されるものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) エステル結合及び／または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂(A成分) 100重量部あたり、(B) 75～150ミリ当量／100gの陽イオン交換容量を有し、かつ有機オニウムイオンが該交換容量の40～95%の割合でイオン交換されてなる層状珪酸塩

(B成分) 0.1~50重量部からなる樹脂組成物にかかるものである。

【0008】以下本発明の詳細を説明する。

【0009】本発明に用いられるA成分のエステル結合及び/または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂の代表例としては、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルカーボネート、およびポリアリレートなどが挙げられる。

【0010】本発明に用いられる(A)成分のエステル結合及び/または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂の代表例のひとつである芳香族ポリカーボネートは、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものであり、反応の方法としては界面重縮合法、熔融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

【0011】二価フェノールの代表的な例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス[(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、9, 9-ビス[(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル]フルオレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンおよび α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- m -ジイソプロピルベンゼンなどを挙げることができる。特に、ビスフェノールAの単独重合体を挙げることができる。かかる芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性が優れる点で好ましい。

【0012】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0013】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または熔融エステル交換法によって反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤等を使用してもよい。また芳香族ポリカーボネートは三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネートであってもよい。三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

【0014】分岐ポリカーボネートを生ずる多官能性化合物を含む場合、かかる割合は、芳香族ポリカーボネー

ト全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%である。また特に熔融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造が生ずる場合があるが、かかる分岐構造量についても、芳香族ポリカーボネート全量中、0.001~1モル%、好ましくは0.005~0.5モル%、特に好ましくは0.01~0.3モル%であるものが好ましい。尚、かかる割合については $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出することが可能である。

【0015】更に芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネートであってもよい。脂肪族の二官能性カルボン酸としては、例えば炭素数8~20、好ましくは10~12の脂肪族の二官能性カルボン酸が挙げられる。かかる脂肪族の二官能性のカルボン酸は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 α , ω -ジカルボン酸が好ましい。脂肪族の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸(デカン二酸)、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸等の直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。

【0016】更にポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

【0017】芳香族ポリカーボネートは、上述した各種二価フェノールの異なるポリカーボネート、分岐成分を含むポリカーボネート、各種のポリエステルカーボネート、ポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体など各種の芳香族ポリカーボネートの2種以上を混合したものであってもよい。更に下記に示す製造法の異なるポリカーボネート、末端停止剤の異なるポリカーボネートなど各種についても2種以上を混合したものが使用できる。

【0018】芳香族ポリカーボネートの重合反応において界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ- n -ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ- n -ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが好ましい。

【0019】また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フ

フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クロミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられる。また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

【0020】熔融エステル交換法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には系を $1.33 \times 10^3 \sim 13.3$ Pa程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度である。

【0021】カーボネートエステルとしては、置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数1～4のアルキル基などのエステルが挙げられ、なかでもジフェニルカーボネートが好ましい。

【0022】また、重合速度を速めるために重合触媒を用いることができ、かかる重合触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、二価フェノールのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属化合物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の含窒素塩基性化合物などの触媒を用いることができる。更にアルカリ(土類)金属のアルコキシド類、アルカリ(土類)金属の有機酸塩類、ホウ素化合物類、ゲルマニウム化合物類、アンチモン化合物類、チタン化合物類、ジルコニウム化合物類などの通常エステル化反応、エステル交換反応に使用される触媒を用いることができる。触媒は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの重合触媒の使用量は、原料の二価フェノール1モルに対し、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量の範囲で選ばれる。

【0023】熔融エステル交換法による反応ではフェノール性の末端基を減少するために、重縮反応の後期あるいは終了後に、例えば2-クロロフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネートおよび2-エトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート等の化合物を加えることができる。

【0024】さらに熔融エステル交換法では触媒の活性を中和する失活剤を用いることが好ましい。かかる失活剤の量としては、残存する触媒1モルに対して0.5～50モルの割合で用いるのが好ましい。また重合後のポ

リカーボネートに対し、0.01～500ppmの割合、より好ましくは0.01～300ppm、特に好ましくは0.01～100ppmの割合で使用する。失活剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩などのホスホニウム塩、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどのアンモニウム塩などが好ましく挙げられる。

【0025】芳香族ポリカーボネートの分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると強度などが低下し、50,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000～50,000のものが好ましく、12,000～30,000のものがより好ましく、更に好ましくは15,000～25,000である。この場合粘度平均分子量が上記範囲外であるポリカーボネートとを混合することも当然に可能である。

【0026】本発明でいう粘度平均分子量はまず次式にて算出される比粘度を20℃で塩化メチレン100mlに芳香族ポリカーボネート0.7gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

〔 t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数〕

求められた比粘度を次式にて挿入して粘度平均分子量Mを求める。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c$$

(但し $[\eta]$ は極限粘度)

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

尚、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物における粘度平均分子量を測定する場合は次の要領で行う。すなわち、該組成物を、その20～30倍重量の塩化メチレンに溶解し、かかる可溶分をセライト濾過により採取した後、溶液を除去して十分に乾燥し、塩化メチレン可溶分の固体を得る。かかる固体0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液から、上式により算出される20℃における比粘度を、オストワルド粘度計を用いて求めることにより測定する。

【0028】同じく、本発明に用いられる(A)成分のエステル結合及び/または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂の代表例のひとつである芳香族ポリエステルは、ジカルボン酸成分およびジオール成分を反応させて得られるものである。ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸；メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等のフタル酸誘導体；2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸およびその誘導体を例示することができる。ジオール成分としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリ

コール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオールを例示することができる。

【0029】芳香族ポリエステルとしては、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましく、中でも特性と成形加工性のバランスに優れることからポリテトラメチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0030】また芳香族ポリエステルとしては上述のポリエステルの一部を共重合成分で置換したものでよいが、それら成分の共重合割合は全ジカルボン酸成分に対して10モル%以下であることが好ましい。

【0031】本発明に用いられる芳香族ポリエステルの極限粘度数は、 α -クロロフェノールを用い35℃で測定したとき、0.5以上のものを用いることができるが、0.6~1.2のものが好ましく、0.7~1.0のものが特に好ましい。

【0032】本発明の(A)成分のエステル結合及び/または炭酸エステル結合を繰返し単位にもつポリエステル系樹脂は、上記のもののうち、2種以上のものを併用して使用しても構わない。

【0033】ポリアリレートとしては、芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と二価フェノールまたはその誘導体とから得られるものが挙げられる。ポリアリレートの調製に用いられる芳香族ジカルボン酸としては、二価フェノールと反応し満足な重合体を与えるものであればいかなるものでもよく、1種または2種以上を混合して用いられる。

【0034】好ましい芳香族ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸が挙げられる。またこれらの混合物であってもよい。

【0035】二価フェノール成分の具体例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ハイドロキノンなどが挙げられる。これら二価フェノール成分はパラ置換体であるが、他の異性体を使用してもよく、さらに二価フェノール成分にエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコールなどを併用し

てもよい。

【0036】上記の中でも好ましいポリアリレートとしては、芳香族ジカルボン酸成分がテレフタル酸およびイソフタル酸からなり、二価フェノール成分として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)からなるものが挙げられる。テレフタル酸とイソフタル酸との割合は、テレフタル酸/イソフタル酸=9/1~9/1(モル比)が好ましく、特に溶融加工性、性能バランスの点で7/3~3/7が望ましい。

【0037】他の代表的なポリアリレートとしては、芳香族ジカルボン酸成分がテレフタル酸からなり、二価フェノール成分がビスフェノールAおよびハイドロキノンからなるものが挙げられる。かかるビスフェノールAとハイドロキノンとの割合は、ビスフェノールA/ハイドロキノン=50/50~70/30(モル比)が好ましく、55/45~70/30がより好ましく、60/40~70/30が更に好ましい。

【0038】本発明におけるポリアリレートの粘度平均分子量は約7,000~100,000の範囲が物性および押出加工性から好ましい。またポリアリレートは界面重縮合法およびエステル交換反応法のいずれの重合方法も選択できる。

【0039】本発明で用いられるB成分の層状珪酸塩は、 SiO_2 連鎖からなる SiO_4 四面体シート構造とAl、Mg、Li等を含む八面体シート構造との組み合わせからなる層からなり、その層間に交換性陽イオンの配位した珪酸塩(シリケート)または粘土鉱物(クレー)である。これらは例えば、スメクタイト系鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、および膨潤性雲母などに代表される。具体的には、スメクタイト系鉱物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スチブンサイト等が、膨潤性雲母としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母等が挙げられる。これら層状珪酸塩は、天然のものおよび合成されたもののいずれも使用可能である。合成品は、例えば水熱合成、溶融合成、固体反応によって得ることができる。

【0040】本発明に用いられる層状珪酸塩の陽イオン交換容量は、75~150ミリ当量/100gである必要があるが、好ましくは80~150ミリ当量/100g、さらに好ましくは100~150ミリ当量/100gである。陽イオン交換容量は、土壤標準分析法として国内の公定法となっているショーレンベルガー改良法によってCEC値として測定される。層状珪酸塩の陽イオン交換容量は、ポリエステル系樹脂への良好な分散性を得るためには、75ミリ当量/100g以上の陽イオン交換容量が必要であるが、150ミリ当量/100gより大きくなると、ポリエステル系樹脂の熱劣化への影響が大きくなっていく。

【0041】本発明に用いられる層状珪酸塩は、そのpHの値が7～10であることが好ましい。pHの値が10より大きくなると、ポリエステル系樹脂の熱安定性を低下させる傾向が現れてくる。

【0042】これらの層状珪酸塩の中でも、陽イオン交換容量などの点から、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好適に用いられ、ベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトや膨潤性フッ素雲母が、純度などの点からより好適である。更に、良好な機械特性が得られる膨潤性フッ素雲母が特に好ましい。

【0043】本発明で用いられるB成分の層状珪酸塩にイオン交換されて挿入される有機オニウムイオンは、通常ハロゲンイオンとの塩として取り扱われる。かかる有機オニウムイオンが層状珪酸塩の層間にイオン交換されることにより、ポリエステル系樹脂への配合時のせん断による層剥離を容易にし、良好な分散を促進する。ここで有機オニウムイオンとしては、例えばアンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオン等が挙げられ、オニウムイオンとしては1級、2級、3級、4級のいずれも使用できるが、4級オニウムイオンが好ましい。またオニウムイオンとしてホスホニウムイオンを用いると、ポリエステル系樹脂の熱劣化が小さいという利点を得ることができる。

【0044】該イオン化合物には各種の有機基が結合したものが使用できる。有機基としてはアルキル基が代表的であるが、芳香族基をもったものでもよく、またエーテル基、エステル基、二重結合部分、三重結合部分、グリシジル基、カルボン酸基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、アミド基、オキサゾリン環など各種官能基を含有したものでもよい。

【0045】有機オニウムイオンの具体例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等の同一のアルキル基を有する4級アンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、およびトリメチルイコサニルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、トリメチルオクタデセニルアンモニウム等のトリメチルアルケニルアンモニウム、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルカジェニルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、およびトリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアン

モニウム、およびトリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、およびジメチルジオクタデシルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム、ジメチルジオクタデセニルアンモニウム等のジメチルジアルケニルアンモニウム、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム等のジメチルジアルカジェニルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、およびジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテトラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、およびジブチルジオクタデシルアンモニウム等のジブチルジアルキルアンモニウム、メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のジベンジルジアルキルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、およびトリテトラデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメチルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、およびトリドデシルエチルアンモニウム等のトリアルキルエチルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウム、およびトリデシルブチルアンモニウム等のトリアルキルブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等の芳香環を有する4級アンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム、メチルジエチル〔PEG〕オニウム、メチルジエチル〔PPG〕等のトリアルキル〔PAG〕アンモニウム、メチルジメチルビス〔PEG〕アンモニウム等のジアルキルビス〔PAG〕アンモニウム、エチルトリス〔PEG〕アンモニウム等のアルキルトリス〔PAG〕アンモニウム、および上記アンモニウムイオンの窒素原子がリン原子に置き換わったホスホニウムイオンが挙げられる。これらの有機オニウムイオンは、単独の使用および2種以上の組合せの使用のいずれも選択できる。尚、上記“PEG”の表記はポリエチレングリコールを、“PPG”の表記はポリプロピレングリコールを、“PAG”の表記はポリアルキレングリコールを示す。ポリアルキレングリコールの分子量としては100～1500が好ましくあげられる。

【0046】これら有機オニウムイオン化合物の分子量は、100～600であることがより好ましい。より好ましくは150～500である。分子量が600より多いときには、場合によってはポリエステル系樹脂の熱劣化を促進したり、樹脂組成物の耐熱性を損なってしまう傾向が現れる。尚、かかる有機オニウムイオンの分子量は、ハロゲンイオン等のカウンターイオン分を含まない

有機オニウムイオン単体の分子量を指す。

【0047】有機オニウムイオンの好ましい態様としては、トリメチルオクチルホスホニウム、トリエチルオクチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、ジメチルジオクチルホスホニウム、ジエチルジオクチルホスホニウム、ジブチルジオクチルホスホニウム、メチルトリオクチルホスホニウム、エチルトリオクチルホスホニウム、ブチルトリオクチルホスホニウム等が挙げられる。

【0048】本発明で用いられるB成分の層状珪酸塩への有機オニウムイオンのイオン交換は、極性溶媒中に分散させた層状珪酸塩に、有機オニウムイオンを添加し、析出してくるイオン交換化合物を収集することによって作製することができる。通常、このイオン交換反応は、有機オニウムイオン化合物を層状珪酸塩のイオン交換容量に対して、1当量以上を加えて、ほぼ全量の金属イオンを有機オニウムイオンで交換させるのが一般的であるが、この交換割合をより低い水準に抑えることにより、ポリエステル系樹脂の熱劣化を抑制できることを見出した。本発明の層状珪酸塩が、有機オニウムイオンでイオン交換される割合は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量（ミリ当量/100g）に対して40～95%、好ましくは40～80%、更に好ましくは50～70%である。この交換割合が40%より小さいと、イオン交換化合物の合成が困難になり、また95%より大きいと、本発明の効果であるポリエステル系樹脂の熱劣化の抑制が見られない。尚、ここで例えば交換割合40%とは、100ミリ当量/100gの陽イオン交換容量を有する層状珪酸塩の場合、40ミリ当量/100g分を有機オニウムイオンでイオン交換することをいう。

【0049】更に、本発明のB成分は中でも、100～150ミリ当量/100gの陽イオン交換容量に対して、40～95ミリ当量/100gの割合で有機オニウムイオンがイオン交換されている層状珪酸塩が好ましく、40～80ミリ当量/100gが有機オニウムイオンでイオン交換されているものがより好ましい。

【0050】有機オニウムイオンの交換割合は、交換後の化合物について、熱重量測定装置を用いて、有機オニウムイオンの熱分解による重量減少を求めることにより算出することができる。

【0051】本発明で用いられるB成分の層状珪酸塩の、A成分との組成割合は、A成分100重量部あたり、0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、更に好ましくは1～15重量部である。この配合割合が0.1重量部より小さいときにはポリエステル系樹脂の機械特性の改良効果が見られず、また50重量部より大きくなると、組成物の成型加工性が劣ってくるため好ましくない。

【0052】本発明のポリエステル系樹脂組成物は、トリメチルホスフェート等のリン酸エステル、トリフェニ

ルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、およびビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸エステル、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト等の亜ホスホン酸エステルを全組成物に対して、0.001～1重量%を含むことにより、さらに熱安定性が向上するので、該リン化合物を該所定量含むことが好ましい。

【0053】さらに本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂（例えば、ポリアミド、ポリアセタール、変性ポリフェニレンエーテル、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド等）、難燃剤（例えば、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリアクリレート、モノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホン酸アミド化合物等）、難燃助剤（例えば、アンチモン酸ナトリウム、三酸化アンチモン等）、滴下防止剤（フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン等）、核剤（例えば、ステアリン酸ナトリウム、エチレン-アクリル酸ナトリウム等）、酸化防止剤（例えば、ヒンダードフェノール系化合物等）、衝撃改良剤、紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、滑剤、着色剤等を配合してもよい。

【0054】更に本発明は、使用目的に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ワラストナイト、カオリンクレー、マイカ、およびタルクといった一般に知られている各種フィラーを併用することができる。ガラス繊維、炭素繊維およびガラスフレークなどは樹脂組成物の強度や耐衝撃性の向上のためには好適である。フィラーの形状は繊維状、フレーク状、球状、中空状を自由に選択できる。

【0055】本発明の樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば各成分、並びに任意に他の成分を予備混合し、その後熔融混練し、ペレット化する方法を挙げることができる。予備混合の手段としては、ナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機などを挙げることができる。予備混合においては場合により押出造粒器やブリケットマシンなどにより造粒を行うこともできる。予備混合後、ベント式二軸押出機に代表される熔融混練機で熔融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。熔融混練機としては他にバンバリーミキサー、混練ロール、恒熱攪拌容器などを挙げるこ

とができるが、ベント式二軸押出機が好ましい。他に、各成分、並びに任意に他の成分を予備混合することなく、それぞれ独立に二軸押出機に代表される熔融混練機に供給する方法も取ることもできる。

【0056】

【実施例】以下に実施例を示し本発明を具体的に説明する。本発明はこれに限定されるものではない。なお、評価は下記の(1)～(4)の方法により行った。

【0057】(1) 層状珪酸塩の含有量

試験片を射出成形機(東芝機械(株)製:IS-150EN)によりシリンダー温度260℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒で成形し、成形した試験片を切削してつぼに入れて秤量し、600℃まで昇温し、そのまま6時間保持した後で放冷し、つぼに残った灰化残渣を秤量することで珪酸塩量を測定した。

【0058】(2) 分子量および固有粘度

試験片を(1)と同条件で成形し、試験片の粘度平均分子量または固有粘度を本文中記載の方法にて測定した。

【0059】(3) 曲げ強度及び曲げ弾性率

曲げ試験片を(1)と同条件にて成形し、ASTM-D790に準拠の方法にて測定した。

【0060】(4) 外観評価

厚み2mmの平板を(1)と同条件にて成形し、成形品の表面外観を目視評価した。

【0061】珪酸塩の凝集体が全く見られず、表面光沢に優れる場合を○、珪酸塩の凝集体が若干見られ、表面光沢がやや劣る場合を△、珪酸塩の凝集体が見られ、表面光沢に劣る場合を×として評価した。

【0062】[実施例1～7、比較例1～8] A成分として(A-1)粘度平均分子量23,700の芳香族ポリカーボネート(帝人化成(株)製;パンライトL-1250)、または(A-2)固有粘度1.05のポリテトラメチレンテレフタレート(帝人(株)製;C7000)を、B成分として種々の層状珪酸塩を、また部分的にリン酸トリメチル(大八化学(株)製;TMP)を試験に用いた。

【0063】B成分の詳細については、それらの内容を表1に示す。層状珪酸塩の陽イオン交換容量は本文中に示すショーレンベルガー法により測定した方法である。これら層状珪酸塩への有機オニウムイオンのイオン交換は次の方法により行った。

【0064】[層間化合物の作製方法] 層状珪酸塩約100gを精秤しこれを室温の水10リットルに攪拌分散し、ここにオニウムイオンのクロライドまたはブロマイドを種々当量にて添加して6時間攪拌した。生成した沈降性の固体を濾別し、次いで30リットルの脱塩水中で攪拌洗浄後再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を3回行った。得られた固体は3～7日の風乾後乳鉢で粉碎し、更に50℃の温風乾燥を3～10時間行い(ゲストのオニウムイオンの種類により異なる)、再度乳鉢で最

大粒径が100μm程度となるまで粉碎した。かかる温風乾燥により窒素気流下120℃で1時間保持した場合の熱重量減少で評価した残留水分量が2～3重量%とした。オニウムイオンのイオン交換割合については、イオン交換された層状珪酸塩の、窒素気流下500℃で3時間保持した場合の残渣の重量分率を測定することにより求めた。

【0065】

【表1】

略号	層状珪酸塩	層状珪酸塩の陽イオン交換容量 (ミリ当量/100g)	有機オニウムイオン化合物	層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対する有機オニウムイオンのイオン交換割合 (%)
B-1	合成珪酸(ソマシアf ME-100; コーブケミカル(株)製)	110	なし	0
B-2	同上	110	トリオクタルメルチルアルモニウムクロライド	≥98
B-3	同上	110	同上	79
B-4	同上	110	同上	55
B-5	同上	110	オクタルトリエチルホスホニウムブロマイド	≥98
B-6	同上	110	同上	58
B-7	合成ス멕タイト(ルーセンタイトS W; コーブケミカル(株)製)	87	なし	0
B-8	同上	87	トリブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド	≥98
B-9	同上	87	同上	60

各成分を表2記載の配合割合でドライブレンドした後、径30mmφ、L/D=33、2、混練ゾーン2箇所のスクリーンを装備したベント付き二軸押出機[神戸製鋼所(株)製:KTX30]を用い、シリンダー温度260℃にて熔融混練し、押出し、ストランドカットしてペレットを得、得られたペレットを100℃で5時間熱風

循環式乾燥機により乾燥した。乾燥後上記のとおり射出成形機により評価用の試験片を作成した。

【0066】

【表2】

	組成 (重量部及び種類)			層状珪酸塩の含有量 (重量%)	碎 性				
	(A)成分	(B)成分	その他成分		A-1 分子量	A-2 含有比率	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	成形品 外観
比較例1	100 A-1	5.3 B-1	—	4.9	17,500	—	94	2,380	×
比較例2	100 A-1	8.5 B-2	—	5.2	10,400	—	87	3,200	○
実施例1	100 A-1	7.1 B-3	—	6.1	12,500	—	103	3,160	○
実施例2	100 A-1	6.5 B-4	—	5.1	14,200	—	102	3,250	○
比較例3	100 A-1	5.3 B-1	0.1 TP	4.9	19,400	—	95	2,470	×
比較例4	100 A-1	8.5 B-2	0.1 TP	6.1	11,000	—	91	3,170	○
実施例3	100 A-1	7.1 B-3	0.1 TP	5.1	13,100	—	103	3,080	○
実施例4	100 A-1	6.5 B-4	0.1 TP	5.0	15,800	—	104	3,290	○
実施例5	100 A-1	5.9 B-6	0.1 TP	5.2	16,200	—	109	3,100	○
比較例5	100 A-1	5.3 B-7	0.1 TP	4.8	10,600	—	47	2,480	△
比較例6	100 A-1	8.2 B-8	0.1 TP	5.1	10,800	—	43	2,650	○
実施例6	100 A-1	6.6 B-9	0.1 TP	4.9	14,400	—	89	2,440	○
比較例7	100 A-2	5.3 B-1	—	4.8	—	0.88	92	2,450	×
比較例8	100 A-2	8.5 B-2	—	5.3	—	0.59	79	3,300	○
実施例7	100 A-2	7.3 B-3	—	5.1	—	0.74	101	3,280	○

表2の結果から明らかなように、有機オニウムイオンをイオン交換させない層状珪酸塩では、ポリエステル系樹脂への微分散が困難であり（比較例1、3、5、7）、また層状珪酸塩のイオン交換容量のほとんどを有機オニウムイオンでイオン交換させると、ポリエステル系樹脂への分散性が改良され、その剛性が向上するもののポリエステル系樹脂の分子量低下を大きく促進するという問題があるが（比較例2、4、5、6、8）、有機オニウムイオンによるイオン交換の程度を制御した組成物で

は、ポリエステル系樹脂組成物の分散性、剛性の水準を低下させることなく、熱安定性を改良することができる（実施例1～7）。

【0067】

【発明の効果】本発明のポリエステル系樹脂組成物は、高い剛性、製品の表面外観性と熱安定性を有しており、電気電子部品分野、ハウジング、機構部品などのOA機器部品分野、自動車部品分野などといった幅広い用途に有用であり、その奏する工業的效果は格別である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF041 CF051 CF071 CF081
CG001 CG011 CG021 CG041
DJ006 FB086 FD066